


REFRIGERATOR OIL COMPOSITION

Patent number: JP10265790
Publication date: 1998-10-06
Inventor: KANEKO MASATO; TAZAKI TOSHINORI; SAKAGAMI SHUICHI
Applicant: IDEMITSU KOSAN CO LTD
Classification:
- international: C10M129/16
- european:
Application number: JP19970072909 19970326
Priority number(s):

Also published as:

 JP10265790 (A)**Abstract of JP10265790**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition excellent in lubricating activity, improving lubricating property especially between an aluminum material and a steel, suppressing abrasion, hardly clogging a capillary tube and useful as a cooling medium for an air conditioner, etc., by compounding a base oil consisting of a synthetic oil with a specific component.

SOLUTION: (A) A base oil (an oxygen-containing organic compound, a hydrocarbon-based synthetic oil, etc.) consisting of a synthetic oil is compounded with (B) an ether compound of a 3- to 6-valent aliphatic polyalcohol and/or an ether compound of two molecule- or three molecule-condensation product of a 3- to 6-valent aliphatic polyalcohol. The kinetic viscosity of the component B is 5-200 mm²/s at 40 deg.C.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-265790

(43) 公開日 平成10年(1998)10月6日

(51) Int.Cl.⁸

C 1 0 M 129/16

// C 1 0 N 20: 02

30: 06

40: 30

識別記号

F I

C 1 0 M 129/16

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願平9-72909

(22) 出願日 平成9年(1997)3月26日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 金子 正人

千葉県市原市姉崎海岸24番地4

(72) 発明者 田崎 稔典

千葉県市原市姉崎海岸24番地4

(72) 発明者 坂上 栄一

千葉県市原市姉崎海岸24番地4

(74) 代理人 弁理士 東平 正道

(54) 【発明の名称】 冷凍機油組成物

(57) 【要約】

【課題】 冷媒として、ハイドロフルオロカーボン系、ハイドロカーボン系、エーテル系、二酸化炭素系又はアンモニア系のもの、好ましくは環境汚染で問題となっている冷媒のクロロフルオロカーボンの代替となりうるハイドロフルオロカーボン系のものを用いた場合、優れた潤滑性能を有し、特にアルミニウム材と鋼材との間の潤滑性を向上させ、摩耗を抑えることができ、かつキャピラリ管が閉塞しにくい冷凍機油組成物を提供する。

【解決手段】 合成油からなる基油に、(A) 3～6価の脂肪族多価アルコールのエーテル化物、及び(B) 3～6価の脂肪族多価アルコールの二分子縮合物もしくは三分子縮合物のエーテル化物から選ばれ、かつ40℃における動粘度が5～200 mm² / sである少なくとも一種を配合してなる冷凍機油組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 合成油からなる基油に、(A) 3～6価の脂肪族多価アルコールのエーテル化物、及び(B) 3～6価の脂肪族多価アルコールの二分子縮合物もしくは三分子縮合物のエーテル化物から選ばれ、かつ40℃における動粘度が5～200mm²/sである少なくとも一種を配合してなる冷凍機油組成物。

【請求項2】 (A) 成分の多価アルコールが、グリセリン、トリメチロールプロパン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、アラビトール、ソルビトール、マンニトールである請求項1記載の冷凍機油組成物。

【請求項3】 (B) 成分の多価アルコールの二分子縮合物もしくは三分子縮合物が、ジグリセリン、ジペンタエリスリトール、トリグリセリン、トリペンタエリスリトールである請求項1記載の冷凍機油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は冷凍機油組成物に関し、さらに詳しくは、冷媒として、ハイドロフルオロカーボン系、フルオロカーボン系、ハイドロカーボン系、エーテル系、二酸化炭素系又はアンモニア系のもの、好ましくは環境汚染で問題となっている冷媒のクロロフルオロカーボンの代替となりうるハイドロフルオロカーボン系のものを用いた場合、優れた潤滑性能を有し、特にアルミニウム鋼材との間の潤滑性を向上させ、摩擦を抑えることができ、かつキャピラリ管が閉塞しにくい冷凍機油組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に、圧縮型冷凍機は少なくとも圧縮機、凝縮器、膨張機構（膨張弁など）、蒸発器、あるいは更に乾燥器から構成され、冷媒と潤滑油の混合液体がこの密閉された系内を循環する構造となっている。従来、圧縮型冷凍機、特に空調器の冷媒としては、クロロジフルオロメタン（以下、R22と称する。）やクロロジフルオロメタンとクロロペンタフルオロエタンの重量比48：8：51.2の混合物（以下、R502と称する。）が多く用いられ、また潤滑油としては、前記の要求特性を満たす種々の鉱油や合成油が用いられてきた。しかしながら、R22やR502は、成層圏に存在するオゾン層を破壊するなど環境汚染をもたらすおそれがあることから、最近、世界的にその規制が厳しくなりつつある。そのため、新しい冷媒として1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン；ジフルオロメタン；ペンタフルオロエタン；1, 1, 1-トリフルオロエタン（以下、それぞれR134a, R32, R125, R143aと称する。）に代表されるハイドロフルオロカーボンが注目されるようになってきた。このハイドロフルオロカーボン、特にR134a, R32, R125, R143aはオゾン層を破壊するおそれがなく、圧縮型冷凍機用冷媒として好ましいものである。しかしながら、前記ハイド

ロフルオロカーボンを単独で使用する場合には問題があり、例えば「エネルギー・資源」第16巻、第5号、第474ページには、(1) R22の代替としてR134aを空調機器に適応する場合、運転圧力が低く、R22に比べて能力が約40%、効率は約5%低下する、

(2) R32はR22に比べて効率は良いが、運転圧力が高く、微燃性である、(3) R125は不燃性であるが、臨界圧力が低く効率が低くなるなどが報告されている。また、R143aはR32と同様に可燃性の問題がある。

【0003】 圧縮型冷凍機用冷媒としては、現状の冷凍装置の変更なしに使用できることが望ましいが、上記問題により、実際は前記のハイドロフルオロカーボンを混合した冷媒を使用すべきである。すなわち、現行のR22, R502冷媒を代替するためには、効率の面から、可燃性であるR32, R143aを使用し、冷媒全体として不燃性をもたせるため、R125, R134aを前者に混合することが望ましい。The International Symposium on R22 & R502 Alternative Refrigerants, 1994, 166頁)には、R32/R134a混合物の場合、R32の含有量が56重量%以上では可燃性であることが示されている。冷媒組成により一概に規定はできないが、不燃性の面から、R125やR134aなどの不燃性ハイドロフルオロカーボンを45重量%以上含む冷媒が好ましいといえる。

【0004】 一方、冷媒は、冷凍システム内において様々な条件下で使用されるため、混合するハイドロフルオロカーボンの組成が、冷凍システム内各所において大きく異なることは好ましくない。冷凍システム内では、冷媒は気体、液体の両方の状態をとるため、混合するハイドロフルオロカーボン同士の沸点が大きく異なる場合には、混合冷媒の組成は、上記理由により冷凍システム内各所において、大きく異なる可能性がある。

【0005】 R32, R143a, R125及びR134aの沸点は、それぞれ-51.7℃、-47.4℃、-48.5℃及び-26.3℃であり、ハイドロフルオロカーボン混合冷媒系にR134aを使用する場合には、この点で注意が必要である。したがって、R125使用混合冷媒においては、その含有量は20～80重量%、特に40～70重量%であることが好ましい。含有量が20重量%未満では不燃性をもたせるために、さらにR134aなどの沸点の大きく異なる冷媒を多量に必要とし、上記理由から好ましくない。また、R125の含有量が80重量%を超えると効率が低下するため好ましくない。

【0006】 これらの点から、これまでのR22冷媒に対する代替としては、R32とR125とR134aとの重量比23：25：52の混合物（以下、R407Cと称する。）、重量比25：15：60の混合物、R32とR125との重量比50：50の混合物（以下、R

410Aと称する。)、R32とR125との重量比45:55の混合物(以下、R410Bと称する。)が好ましく、一方、R502冷媒に対する代替としては、R125とR143aとR134aとの重量比44:52:4の混合物(以下、R404Aと称する。)やR125とR143aとの重量比50:50の混合物(以下、R507と称する。)が好ましい。

【0007】このハイドロフルオロカーボン系冷媒は、従来の冷媒とは性質を異にし、それと併用される冷凍機油としては、例えば特定の構造を有するポリアルキレングリコール、ポリエステル、ポリオールエステル、ポリカーボネート、ポリビニルエーテルなどを基油とし、これに酸化防止剤、極圧剤、消泡剤、加水分解抑制剤などの各種添加剤を配合したものが有用であることが知られている。

【0008】しかしながら、これらの冷凍機油は、上記の冷媒雰囲気下では潤滑性能に劣り、特にカーエアコン、電気冷蔵庫、ルームエアコンなどの冷凍機のアルミニウム材と鋼材との間の摩擦を増大させ、実用上大きな問題となっている。このアルミニウム材と鋼材との摩擦部分は、レシプロタイプの圧縮機(特に斜板式)では、ピストンとピストンシュー、斜板とシュー部分など、ロータリータイプの圧縮機では、ベーンとハウジング部分など、スクロールタイプの圧縮機では、オルダムリングと旋回スクロール受部などに使用されており、潤滑上重要な要素である。

【0009】また、冷凍機には、冷凍サイクル内にキャピラリ管と呼ばれる膨張弁が備わっている。そのキャピラリ管は直径が0.7mm程度の細管であるため閉塞しやすい。キャピラリ管の閉塞現象は冷凍サイクルの寿命を決定する最大の要因となる。したがって、冷媒のクロロフルオロカーボンの代替となりうるハイドロフルオロカーボン系のものを用いた場合、優れた潤滑性能を有し、特にアルミニウム鋼材との間の潤滑性を向上させ、摩擦を抑えることができ、かつキャピラリ管が閉塞しにくい冷凍機油が望まれていた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記観点からなされたもので、冷媒として、ハイドロフルオロカーボン系、ハイドロカーボン系、エーテル系、二酸化炭素系又はアンモニア系のもの、好ましくは環境汚染で問題となっている冷媒のクロロフルオロカーボンの代替となりうるハイドロフルオロカーボン系のものを用いた場合、優れた潤滑性能を有し、特にアルミニウム鋼材との間の潤滑性を向上させ、摩擦を抑えることができ、かつキャピラリ管が閉塞しにくい冷凍機油組成物を提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、合成油からなる基油に、特定の脂肪族多価

アルコールのエーテル化物、又は該多価アルコールの二分子縮合物もしくは三分子縮合物のエーテル化物を配合することにより、上記本発明の目的を効果的に達成しうることを見出し本発明を完成したものである。

【0012】すなわち、本発明は、合成油からなる基油に、(A)3~6価の脂肪族多価アルコールのエーテル化物、及び(B)3~6価の脂肪族多価アルコールの二分子縮合物もしくは三分子縮合物のエーテル化物から選ばれ、かつ40℃における動粘度が5~200mm²/sである少なくとも一種を配合してなる冷凍機油組成物を提供するものである。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態について説明する。先ず、本発明の冷凍機油組成物においては、基油として合成油が用いられる。この合成油については、一般に冷凍機油の基油として用いられているものであればよく、特に制限はないが、40℃における動粘度が2~500mm²/s、特に5~200mm²/s、とりわけ10~100mm²/sの範囲にあるものが好適である。また、この基油の低温流動性の指標である流動点については特に制限はないが、-10℃以下であるのが望ましい。

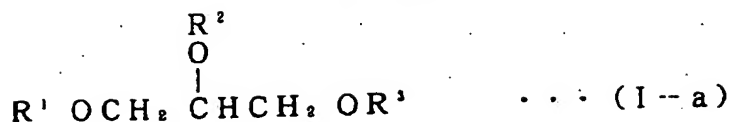
【0014】このような合成油は各種のものがあり、用途などに応じて適宜選定すればよく、含酸素有機化合物及び炭化水素系合成油などが挙げられる。合成油の中で、含酸素有機化合物としては、分子中にエーテル基、ケトン基、エステル基、カーボネート基、ヒドロキシル基などを含有する合成油、さらにはこれらの基とともにヘテロ原子(S、P、F、Cl、Si、Nなど)を含有する合成油が挙げられ、具体的には①ポリビニルエーテル、②多価アルコールエステル、③ポリエステル、④ポリオールエステル、⑤カーボネート誘導体、⑥ポリエーテルケトン及び⑦フッ素化油、⑧ポリアルキレングリコールなどである。

【0015】上記含酸素有機化合物については、最後に詳細に説明する。炭化水素系合成油としては、例えばポリ-α-オレフィンなどのオレフィン系重合物、アルキルベンゼン、アルキルナフタレンなどを挙げることができる。本発明の冷凍機油組成物においては、基油として前記合成油を一種用いても二種以上を組み合わせて用いてもよい。含酸素有機化合物が冷媒との相溶性がよく、かつ潤滑性能に優れ好適である。特に、ポリビニルエーテル、多価アルコールエステルが好適である。

【0016】また、必要に応じて鉱油を混合したものも使用でき、鉱油としては、例えばパラフィン系鉱油、ナフテン系鉱油、中間基系鉱油などが挙げられる。次に、合成油からなる基油に配合される(A)成分と(B)成分について説明する。(A)成分の3~6価の脂肪族多価アルコールのエーテル化物は、例えば、下記一般式(I-a)~(I-f)で表される。

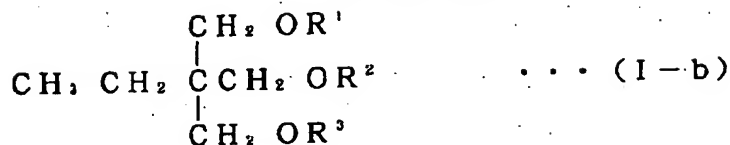
[0017]

* * [化1]



[0018]

※ ※ [化2]



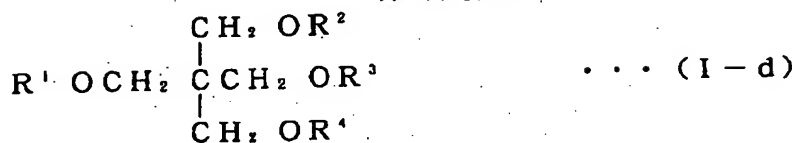
[0019]

★ ★ [化3]



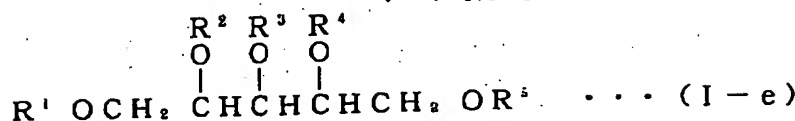
[0020]

☆ ☆ [化4]



[0021]

◆ ◆ [化5]



[0022]

* * [化6]



【0023】〔式中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ水素又は炭素数1～18の直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、アリル基、アラルキル基を示し、同一でも異なってもよい。また、 $-(R^5 O)$ 、 $-R^6$ (R^5 は炭素数2～6のアルキレン基、 R^6 は炭素数1～20のアルキル基、アリル基、アラルキル基、 n は1～10の正数を示す。)で表されるグリコールエーテル残基を示す。〕。

【0024】3～6価の脂肪族多価アルコールの具体例としては、グリセリン、トリメチロールプロパン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、アラビトール、ソルビトール、マンニトールなどを挙げることができる。上記一般式(I-a)～(I-f)において、 $R^1 \sim R^6$ は例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニ

ル基、各種デシル基、各種ウンデシル基、各種ドデシル基、各種トリデシル基、各種テトラデシル基、各種ペンタデシル基、各種ヘキサデシル基、各種ヘプタデシル基、各種オクタデシル基、フェニル基、ベンジル基などを挙げることができる。また、水素の場合、即ち部分エーテル化物も包含する。

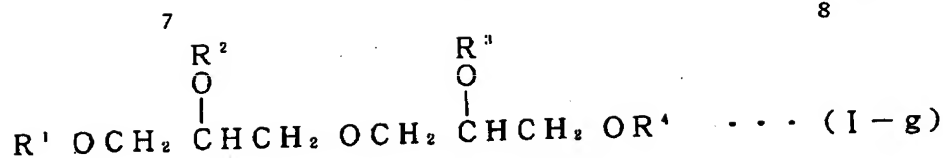
【0025】(B)成分の3～6価の脂肪族多価アルコールの二分子縮合物もしくは三分子縮合物のエーテル化物については、例えば、一般式(I-a)に対応するアルコールのエーテル化物は一般式(I-g)と(I-h)で表され、一般式(I-d)に対応するアルコールのエーテル化物は一般式(I-i)と(I-j)で表される。

[0026]

[化7]

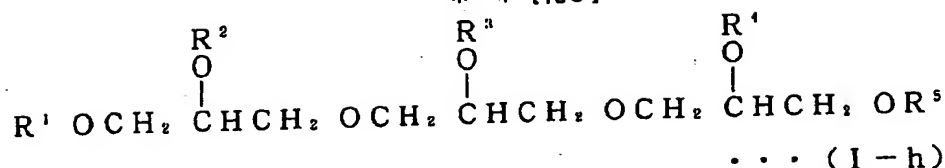
(5)

8



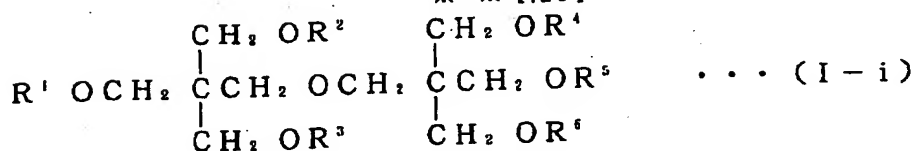
【0027】

* * [化8]



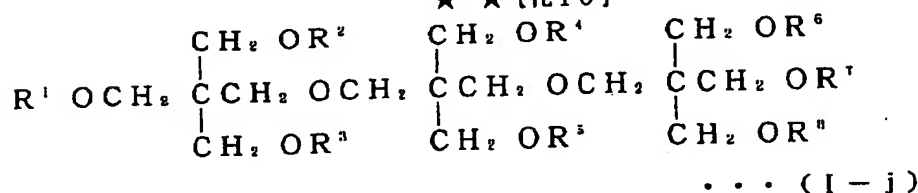
【0028】

※ ※ [化9]



【0029】

★ ★ [化10]



【0030】(式中、 $R^1 \sim R^8$ は前記 $R^1 \sim R^8$ に同じ。)。3～6価の脂肪族多価アルコールの二分子縮合物、三分子縮合物の具体例としては、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、ジソルビトール、トリグリセリン、トリトリメチロールプロパン、トリペンタエリスリトール、トリソルビトール

30

などを挙げることができる。
【0031】前記一般式(I-a)～(I-j)で表される(A)、(B)成分の具体例としては、グリセリンのトリヘキシルエーテル、グリセリンのジメチルジエチルトリエーテル、グリセリンのジ(メチルオキシイソプロピレン)ドデシルトリエーテル、グリセリンのジフェニルジエチルトリエーテル、グリセリンのジ(フェニルオキシイソプロピレン)ドデシルトリエーテル、トリメチロールプロパンのトリヘキシルエーテル、トリメチロールプロパンのジメチルジエチルトリエーテル、トリメチロールプロパンのジ(メチルオキシイソプロピレン)ドデシルトリエーテル、ペンタエリスリトールのテトラヘキシルエーテル、ペンタエリスリトールのトリメチルジエチルトリエーテル、ペンタエリスリトールのトリ(メチルオキシイソプロピレン)ドデシルテトラエーテル、ソルビトールのヘキサプロピルエーテル、ソルビトールのテトラメチルジエチルペンタエーテル、ソルビトールのヘキサ(メチルオキシイソプロピレン)エーテル、ジグリセリンのテトラブチルエーテル、ジグリセリンのジメチルジエチルテトラエーテル、ジグリセリン

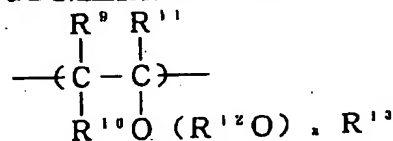
50

のトリ(メチルオキシイソプロピレン)ドデシルテトラエーテル、トリグリセリンのペンタエチルエーテル、トリグリセリンのトリメチルジエチルペンタエーテル、トリグリセリンのテトラ(メチルオキシイソプロピレン)デシルペンタエーテル、ジトリメチロールプロパンのテトラブチルエーテル、ジトリメチロールプロパンのジメチルジエチルテトラエーテル、ジトリメチロールプロパンのトリ(メチルオキシイソプロピレン)ドデシルテトラエーテル、トリトリメチロールプロパンのペンタエチルエーテル、トリトリメチロールプロパンのトリメチルジエチルペンタエーテル、トリトリメチロールプロパンのテトラ(メチルオキシイソプロピレン)デシルペンタエーテル、ジペンタエリスリトールのヘキサプロピルエーテル、ジペンタエリスリトールのペンタメチルジエチルヘキサエーテル、ジペンタエリスリトールのヘキサ(メチルオキシイソプロピレン)エーテル、トリペンタエリスリトールのオクタプロピルエーテル、トリペンタエリスリトールのペンタメチルジエチルヘキサエーテル、トリペンタエリスリトールのヘキサ(メチルオキシイソプロピレン)エーテル、ジソルビトールのオクタメチルジエチルデカエーテル、ジソルビトールのデカ(メチルオキシイソプロピレン)エーテルなどを挙げることができる。その中で、グリセリンのジフェニルジエチルトリエーテル、トリメチロールプロパンのジ(メチルオキシイソプロピレン)ドデシルトリエーテル、ペンタエリスリトールのテトラヘキシルエーテル、ソルビト

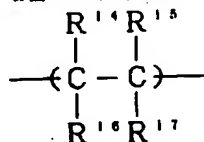
ールのヘキサブロビルエーテル、ジグリセリンのジメチルジオクチルテトラエーテル、トリグリセリンのテトラ(メチルオキシイソブロピレン)デシルペンタエーテル、ジペンタエリスリトールのヘキサブロビルエーテル、トリペンタエリスリトールのペンタメチルオクチルヘキサエーテルが好ましい。

【0032】また、(A)、(B)成分の40℃における動粘度は、5~200mm²/s、好ましくは10~100mm²/sの範囲である。5mm²/s未満では、潤滑性の改善効果及びキャピラリ閉塞防止効果が少なく、200mm²/sを超えると、冷媒との相溶性(二層分離温度)を低下させるので好ましくない。本発明の冷凍機油組成物においては、前記の(A)、(B)成分一種でも、あるいは二種以上を組み合わせて使用してもよい。また、その配合量は、組成物全量基準で0.1~30重量%の範囲にあるのが好ましい。この配合量が0.1重量%未満では本発明の目的が充分に発揮されず、30重量%を超えるとその量の割には効果の向上がみられず、また基油に対する溶解性が低下する場合がある。さらに好ましい配合量は0.1~15重量%の範囲であり、特に0.5~10重量%の範囲が好適である。

【0033】本発明の冷凍機油組成物には、必要に応じ公知の各種添加剤、例えばリン酸エステル、亜リン酸エステルなどの極圧剤；フェノール系、アミン系の酸化防止剤；さらにはフェニルグリシジルエーテル、シクロヘキセンオキシド、エポキシ化大豆油などのエポキシ化合物などの安定剤；ベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾール誘導体などの銅不活性化剤；シリコン油、フッ化シリコン油などの消泡剤などを適宜配合することができ*



【0036】(式中、R⁹~R¹²はそれぞれ水素原子又は炭素数1~8の炭化水素基を示し、それらはたがい同一でも異なってもよく、R¹³は炭素数1~10の二価の炭化水素基又は炭素数2~20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基、R¹⁴は炭素数1~20の炭化水素基、aはその平均値が0~10の数を示し、R⁹~R¹³は構成単位毎に同一でもそれぞれ異なってもよく、またR¹²Oが複数ある場合には、複数のR¹²Oは同※



【0039】(式中、R¹⁴~R¹⁷は、それぞれ水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基を示し、それらはたがい同一でも異なってもよく、またR¹⁴~R¹⁷は構

*きる。

【0034】本発明の冷凍機油組成物が適用される冷凍機に用いられる冷媒としては、ハイドロフルオロカーボン系、フルオロカーボン系、ハイドロカーボン系、エーテル系、二酸化炭素系又はアンモニア系冷媒が用いられるが、これらの中でハイドロフルオロカーボン系冷媒が好ましい。このハイドロフルオロカーボン系冷媒としては、例えば1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン(R134a)、ジフルオロメタン(R32)、ペンタフルオロエタン(R125)及び1, 1, 1-トリフルオロエタン(R143a)が好ましく、これらは単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。これらのハイドロフルオロカーボンは、オゾン層を破壊するおそれがなく、圧縮冷凍機用冷媒として好ましいものである。また、混合冷媒の例としては、R32とR125とR134aとの重量比23:25:52の混合物(以下、R407Cと称する。)、重量比25:15:60の混合物、R32とR125との重量比50:50の混合物(以下、R410Aと称する。)、R32とR125との重量比45:55の混合物(以下、R410Bと称する。)、R125とR143aとR134aとの重量比44:52:4の混合物(以下、R404Aと称する。)、R125とR143aとの重量比50:50の混合物(以下、R507と称する。)などが挙げられる。最後に、前述の基油のうち、含酸素有機化合物系の合成油について詳述する。前記①のポリビニルエーテルとしては、例えば一般式(II)

【0035】
[化11]

... (II)

※一でも異なってもよい。)

で表される構成単位を有するポリビニルエーテル系化合物(1)が挙げられる。

【0037】また、上記一般式(II)で表される構成単位と、一般式(III)

【0038】
[化12]

... (III)

成単位毎に同一でもそれぞれ異なってもよい。)で表される構成単位とを有するブロック又はランダム共重合体からなるポリビニルエーテル化合物(2)も使用

することができる。また、上記ポリビニルエーテル系化合物(1)とポリビニルエーテル系化合物(2)との混合物からなるポリビニルエーテル系化合物(3)も使用することができる。

【0040】前記一般式(II)における $R^9 \sim R^{11}$ はそれぞれ水素原子又は炭素数1~8、好ましくは1~4の炭化水素基を示す。ここで炭化水素基とは、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基のアリール基、ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基のアリールアルキル基を挙げることができる。なお、これらの $R^9 \sim R^{11}$ としては、特に水素原子が好ましい。

【0041】一方、一般式(II)中の R^{12} は、炭素数1~10、好ましくは2~10の二価の炭化水素基又は炭素数2~20の二価のエーテル結合炭素含有炭化水素基を示すが、ここで炭素数1~10の二価の炭化水素基とは、具体的にはメチレン基；エチレン基；フェニルエチレン基；1, 2-プロピレン基；2-フェニル-1, 2-プロピレン基；1, 3-プロピレン基；各種ブチレン基；各種ペンチレン基；各種ヘキシレン基；各種ヘプチレン基；各種オクチレン基；各種ノニレン基；各種デシレン基の二価の脂肪族基、シクロヘキサン；メチルシクロヘキサン；エチルシクロヘキサン；ジメチルシクロヘキサン；プロピルシクロヘキサンなどの脂環式炭化水素に2個の結合部位を有する脂環式基、各種フェニレン基；各種メチルフェニレン基；各種エチルフェニレン基；各種ジメチルフェニレン基；各種ナフチレン基などの二価の芳香族炭化水素基、トルエン；キシレン；エチルベンゼンなどのアルキル芳香族炭化水素のアルキル基部分と芳香族部分にそれぞれ一価の結合部位を有するアルキル芳香族基、キシレン；ジエチルベンゼンなどのポリアルキル芳香族炭化水素のアルキル基部分に結合部位を有するアルキル芳香族基などを挙げることができる。これらの中で炭化数2~4の脂肪族基が特に好ましい。

【0042】また、炭素数2~20の二価のエーテル結合炭素含有炭化水素基の具体例としては、メトキシメチレン基；メトキシエチレン基；メトキシメチルエチレン基；1, 1-ビスメトキシメチルエチレン基；1, 2-ビスメトキシメチルエチレン基；エトキシメチルエチレン基；(2-メトキシエトキシ)メチルエチレン基；(1-メチル-2-メトキシ)メチルエチレン基などを好適に挙げることができる。なお、一般式(II)における a は R^{12} Oの繰返し数を示し、その平均値が0~10、好ましくは0~5の範囲の数である。 R^{12} Oが複数

ある場合には、複数の R^{12} Oは同一でも異なってもよい。

【0043】さらに、一般式(II)における R^{13} は炭素数1~20、好ましくは1~10の炭化水素基を示すが、この炭化水素基とは、具体的にはメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、各種メチルシクロヘキシル基、各種エチルシクロヘキシル基、各種プロピルシクロヘキシル基、各種ジメチルシクロヘキシル基などのシクロアルキル基、フェニル基、各種メチルフェニル基、各種エチルフェニル基、各種ジメチルフェニル基、各種プロピルフェニル基、各種トリメチルフェニル基、各種ブチルフェニル基、各種ナフチル基などのアリール基、ベンジル基、各種フェニルエチル基、各種メチルベンジル基、各種フェニルプロピル基、各種フェニルブチル基のアリールアルキル基などを挙げることができる。

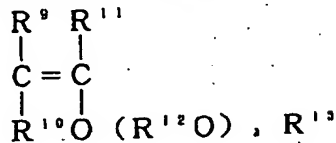
【0044】このポリビニルエーテル系化合物(1)は、前記一般式(II)で表される構成単位を有するものであるが、その繰返し数(重合度)は、所望する動粘度に応じ適宜選択すればよいが、通常は40℃における動粘度が2~200 mm²/sになるように選択すればよい。また、該ポリビニルエーテル系化合物は、その炭素/酸素モル比が4. 2~7. 0の範囲にあるものが好ましい。該モル比が4. 2未満では、吸湿性が高くなる場合があり、また7. 0を超えると、冷媒との相溶性が低下する場合がある。

【0045】また、ポリビニルエーテル系化合物(2)は、前記一般式(II)で表される構成単位と前記一般式(III)で表される構成単位とを有するブロック又はランダム共重合体からなるものであって、該一般式(III)において、 $R^{14} \sim R^{17}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1~20の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。ここで、炭素数1~20の炭化水素基としては、上記一般式(II)における R^{13} の説明において例示したものと同一ものを挙げることができる。なお、 $R^{14} \sim R^{17}$ は構成単位毎に同一でもそれぞれ異なってもよい。

【0046】該一般式(II)で表される構成単位と一般式(III)で表される構成単位とを有するブロックまたはランダム共重合体からなるポリビニルエーテル系化合物(2)の重合度は、所望する動粘度に応じて適宜選択すればよいが、通常は温度40℃における動粘度が2~200 mm²/sになるように選択すればよい。また、このポリビニルエーテル系化合物は、その炭素/酸素モル比が4. 2~7. 0の範囲にあるものが好ましい。該モル比が4. 2未満では、吸湿性が高くなる場合があり、また7. 0を超えると、冷媒との相溶性が低下する場合

がある。

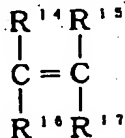
【0047】さらに、ポリビニルエーテル化合物(3)は、前記ポリビニルエーテル系化合物(1)と前記ポリビニルエーテル系化合物(2)との混合物からなるものであるが、その混合割合については特に制限はない。本発明に用いられるポリビニルエーテル系化合物(1)及び(2)は、それぞれ対応するビニルエーテル系モノマ*



【0049】(式中、 $R^9 \sim R^{13}$ 及びaは、前記と同じである。)

で表されるものである。このビニルエーテル系モノマーとしては、上記ポリビニルエーテル系化合物(1)、

(2)に対応する各種のものがあるが、例えばビニルメチルエーテル；ビニルエチルエーテル；ビニル-n-プロピルエーテル；ビニル-イソプロピルエーテル；ビニル-n-ブチルエーテル；ビニル-イソブチルエーテル；ビニル-sec-ブチルエーテル；ビニル-tert-ブチルエーテル；ビニル-n-ペンチルエーテル；ビニル-n-ヘキシルエーテル；ビニル-2-メトキシエチルエーテル；ビニル-2-エトキシエチルエーテル；ビニル-2-メトキシ-1-メチルエチルエーテル；ビニル-2-メトキシ-2-メチルエーテル；ビニル-3, 6-ジオキサヘプチルエーテル；ビニル-3, 6, 9-トリオキサデシルエーテル；ビニル-1, 4-ジメチル-3, 6-ジオキサヘプチルエーテル；ビニル-1, 4, 7-トリメチル-3, 6, 9-トリオキサデシルエーテル；ビニル-2, 6-ジオキサ-4-ヘプチルエーテル；ビニル-2, 6, 9-トリオキサ-4-デシルエーテル；1-メトキシプロペン；1-エトキシプロペン；1-n-プロポキシプロペン；1-イソプロポキシプロペン；1-n-ブトキシプロペン；1-イソブトキシプロペン；1-sec-ブトキシプロペン；1-tert-ブトキシプロペン；2-メトキシプロペン；※



【0051】(式中、 $R^{14} \sim R^{17}$ は前記と同じである。)

で表されるものであり、該モノマーとしては、例えばエチレン、プロピレン、各種ブテン、各種ペンテン、各種ヘキセン、各種ヘプテン、各種オクテン、ジイソブチレン、トリイソブチレン、スチレン、各種アルキル置換ス

*-の重合、及び対応するオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーと、対応するビニルエーテル系モノマーとの共重合により製造することができる。ここで用いることができるビニルエーテル系モノマーは、下記一般式(IV)

【0048】

【化13】

... (IV)

※ 2-エトキシプロペン；2-n-プロポキシプロペン；2-イソプロポキシプロペン；2-n-ブトキシプロペン；2-イソブトキシプロペン；2-sec-ブトキシプロペン；2-tert-ブトキシプロペン；1-メトキシ-1-ブテン；1-エトキシ-1-ブテン；1-n-プロポキシ-1-ブテン；1-イソプロポキシ-1-ブテン；1-n-ブトキシ-1-ブテン；1-イソブトキシ-1-ブテン；1-sec-ブトキシ-1-ブテン；1-tert-ブトキシ-1-ブテン；2-メトキシ-1-ブテン；2-エトキシ-1-ブテン；2-n-プロポキシ-1-ブテン；2-イソプロポキシ-1-ブテン；2-n-ブトキシ-1-ブテン；2-イソブトキシ-1-ブテン；2-sec-ブトキシ-1-ブテン；2-tert-ブトキシ-1-ブテン；2-メトキシ-2-ブテン；2-エトキシ-2-ブテン；2-n-プロポキシ-2-ブテン；2-イソプロポキシ-2-ブテン；2-n-ブトキシ-2-ブテン；2-イソブトキシ-2-ブテン；2-sec-ブトキシ-2-ブテン；2-tert-ブトキシ-2-ブテンなどが挙げられる。これらのビニルエーテル系モノマーは公知の方法により製造することができる。また、オレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーは、下記一般式(V)

【0050】

【化14】

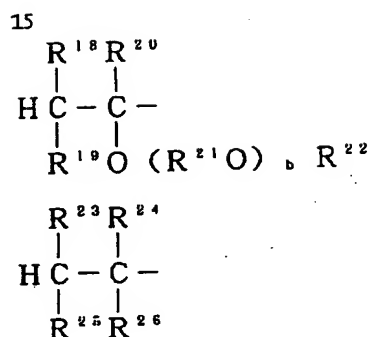
... (V)

チレンなどを挙げることができる。本発明に用いられるポリビニルエーテル系化合物としては、次の末端構造を有するもの、すなわちその一つの末端が、一般式(VI)

又は(VII)

【0052】

【化15】



... (VI)

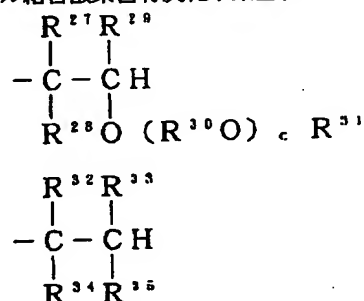
... (VII)

【0053】(式中、 $R^{18} \sim R^{20}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、 $R^{18} \sim R^{20}$ はたがいに同一でも異なってもよく、 $R^{23} \sim R^{26}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 $R^{23} \sim R^{26}$ はたがいに同一でも異なってもよい。 R^{21} は炭素数1～10の二価の炭化水素基又は炭素数2～20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基、*

* R^{22} は炭素数1～20の炭化水素基、 b はその平均値が0～10の数を示し、 $R^{21}O$ が複数ある場合には、複数の $R^{21}O$ は同一でも異なってもよい。)で表され、かつ残りの末端が一般式(VIII)又は(IX)

【0054】

【化16】



... (VIII)

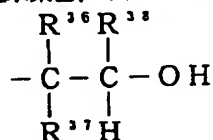
... (IX)

【0055】(式中、 $R^{27} \sim R^{28}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、 $R^{27} \sim R^{28}$ はたがいに同一でも異なってもよく、 $R^{32} \sim R^{35}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基を示し、 $R^{32} \sim R^{35}$ はたがいに同一でも異なってもよい。 R^{30} は炭素数1～10の二価の炭化水素基又は炭素数2～20の二価のエーテル結合酸素含有炭化水素基、 R^{31} は炭素数1～20の炭化水素基、 c はその平均値が※

※0～10の数を示し、 $R^{30}O$ が複数ある場合には、複数の $R^{30}O$ は同一でも異なってもよい。)で表される構造を有するもの、及びその一つの末端が、上記一般式(VI)又は(VII)で表され、かつ残りの末端が一般式(X)

【0056】

【化17】



... (X)

【0057】(式中、 $R^{36} \sim R^{38}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数1～8の炭化水素基を示し、それらはたがいに同一でも異なってもよい。)で表される構造を有するものが好ましい。このようなポリビニルエーテル系化合物の中で、特に次に挙げるものが本発明の冷凍機油組成物の基油として好適である。

(1) その一つの末端が一般式(VI)又は(VII)で表され、かつ残りの末端が一般式(VIII)又は(IX)で表される構造を有し、一般式(II)における $R^9 \sim R^{11}$ が共に水素原子、 a が0～4の数、 R^{12} が炭素数2～4の二

価の炭化水素基及び R^{13} が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。

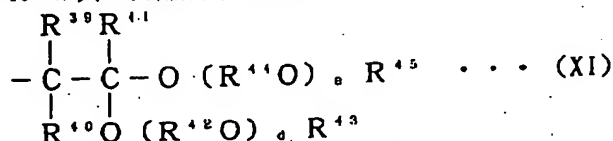
(2) 一般式(II)で表される構成単位のみを有するものであって、その一つの末端が一般式(VI)で表され、かつ残りの末端が一般式(VIII)で表される構造を有し、一般式(II)における $R^9 \sim R^{11}$ が共に水素原子、 a が0～4の数、 R^{12} が炭素数2～4の二価の炭化水素基及び R^{13} が炭素数1～20の炭化水素基であるもの。

【0058】(3) その一つの末端が一般式(VI)又は(VII)で表され、かつ残りの末端が一般式(X)で表さ

17

れる構造を有し、一般式 (II) における $R^9 \sim R^{11}$ が共に水素原子、 a が 0~4 の数、 R^{12} が炭素数 2~4 の二価の炭化水素基及び R^{13} が炭素数 1~20 の炭化水素基であるもの。

(4.) 一般式 (II) で表される構成単位のみを有するものであって、その一つの末端が一般式 (VI) で表され、かつ残りの末端が一般式 (IX) で表される構造を有し、一般式 (II) における $R^9 \sim R^{11}$ が共に水素原子、 a が *



【0060】(式中、 $R^{12} \sim R^{14}$ は、それぞれ水素原子又は炭素数 1~8 の炭化水素基を示し、それらはたがいにも異なっても異なってもよく、 R^{15} 及び R^{16} はそれぞれ炭素数 2~10 の二価の炭化水素基を示し、それらはたがいにも異なっても異なってもよく、 R^{17} 及び R^{18} はそれぞれ炭素数 1~10 の炭化水素基を示し、それらはたがいにも異なっても異なってもよく、 d 及び e はそれぞれその平均値が 0~10 の数を示し、それらはたがいにも異なっても異なってもよく、また複数の $R^{19}O$ があ※

* 0~4 の数、 R^{12} が炭素数 2~4 の二価の炭化水素基及び R^{13} が炭素数 1~20 の炭化水素基であるもの。また、本発明においては、前記一般式 (II) で表される構成単位を有し、その一つの末端が一般式 (VI) で表され、かつ残りの末端が一般式 (XI)

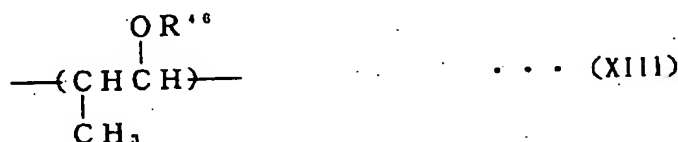
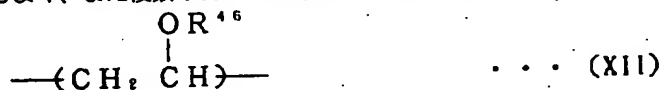
【0059】

【化18】

※ 場合には複数の $R^{19}O$ は同一でも異なってもよいし、複数の $R^{19}O$ がある場合には複数の $R^{19}O$ は同一でも異なってもよい。) で表される構造を有するポリビニルエーテル系化合物も使用することができる。さらに、本発明においては、特願平 8-18837 号の明細書に記載されたポリビニルエーテル系化合物も使用できるが、なかでも一般式 (XII) 又は (XIII)

【0061】

【化19】



【0062】(式中、 R^{20} は炭素数 1~8 の炭化水素基を示す。) で表される構成単位からなり、かつ重量平均分子量が 300~3000 (好ましくは 300~2000) ★

★ 0) であって、片方の末端が一般式 (XIV) 又は (XV)

【0063】

【化20】

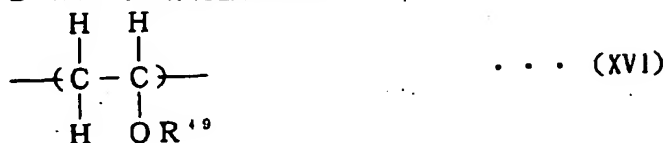


【0064】(式中、 R^{23} は炭素数 1~3 のアルキル基、 R^{24} は炭素数 1~8 の炭化水素基を示す。) で表される構造を有するアルキルビニルエーテルの単独重合物又は共重合物からなるポリビニルエーテル系化合物も使☆

☆ 用することができる。また、下記一般式 (XVI)

【0065】

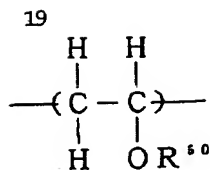
【化21】



【0066】(式中、 R^{26} は炭素数 1~3 の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。) で表される構成単位 (A) と下記一般式 (XVII)

【0067】

【化22】



... (XVII)

【0068】(式中、R¹⁰は炭素数3~20の分子内にエーテル結合を有するもしくは有しない炭化水素基を示す。)で表される構成単位(B)とを有するポリビニルエーテル系化合物〔但し、構成単位(A)のR¹⁰及び(B)のR¹⁰は同一ではない〕が好適に使用され、特にR¹⁰がメチル基又はエチル基、R¹⁰が炭素数3~6のアルキル基の場合のポリビニルエーテル系化合物場合が好適で、中でもR¹⁰がエチル基、R¹⁰がイソブチル基の場合のポリビニルエーテル化合物が最適で、その場合構成単位(A)と構成単位(B)との割合は、モル比で95:5~50:50の範囲が好ましい。

【0069】なお、前記のポリビニルエーテル系化合物については、特開平6-128578号、特開平6-234814号、特開平6-234815号、特開平8-193196号公報の各明細書のそれぞれに詳細に記載されているものをいずれも使用することができる。該ポリビニルエーテル系化合物は、前記したモノマーをラジカル重合、カチオン重合、放射線重合などによって製造することができる。例えばビニルエーテル系モノマーについては、以下に示す方法を用いて重合することにより、所望の粘度の重合物が得られる。

【0070】重合の開始には、ブレンステッド酸類、ルイス酸類又は有機金属化合物類に対して、水、アルコール類、フェノール類、アセタール類又はビニルエーテル類とカルボン酸との付加物を組み合わせたものを使用することができる。ブレンステッド酸類としては、例えばフッ化水素酸、塩化水素酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硝酸、硫酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸などが挙げられる。ルイス酸類としては、例えば三フッ化ホウ素、三塩化アルミニウム、三臭化アルミニウム、四塩化スズ、二塩化亜鉛、塩化第二鉄などが挙げられ、これらのルイス酸類の中では、特に三フッ化ホウ素が好適である。また、有機金属化合物としては、例えばジエチル塩化アルミニウム、エチル塩化アルミニウム、ジエチル亜鉛などが挙げられる。

【0071】これらと組み合わせる水、アルコール類、フェノール類、アセタール類又はビニルエーテル類とカルボン酸との付加物は任意のものを選択することができる。ここで、アルコール類としては、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、各種ペンタノール、各種ヘキサノール、各種ヘプタノール、各種オクタノールなどの炭素数1~20の飽和脂肪族アルコール、アリールアルコールなどの炭素数3~10の不飽和脂肪族アルコールなどが挙

げられる。

【0072】ビニルエーテル類とカルボン酸との付加物を使用する場合のカルボン酸としては、例えば酢酸；プロピオン酸；n-酪酸；イソ酪酸；n-吉草酸；イソ吉草酸；2-メチル酪酸；ピバル酸；n-カプロン酸；2,2-ジメチル酪酸；2-メチル吉草酸；3-メチル吉草酸；4-メチル吉草酸；エナント酸；2-メチルカプロン酸；カプリル酸；2-エチルカプロン酸；2-n-プロピル吉草酸；n-ノナン酸；3,5,5-トリメチルカプロン酸；カプリル酸；ウンデカン酸などが挙げられる。

【0073】また、ビニルエーテル類は重合に用いるものと同一のものであってもよいし、異なるものであってもよい。このビニルエーテル類と該カルボン酸との付加物は、両者を混合して0~100℃程度の温度で反応させることにより得られ、蒸留などにより分離し、反応に用いることができるが、そのまま分離することなく反応に用いることもできる。

【0074】ポリマーの重合開始末端は、水、アルコール類、フェノール類を使用した場合は水素が結合し、アセタール類を使用した場合は水素又は使用したアセタール類から一方のアルコキシ基が脱離したものとなる。またビニルエーテル類とカルボン酸との付加物を使用した場合には、ビニルエーテル類とカルボン酸との付加物からカルボン酸部分由来のアルキルカルボニルオキシ基が脱離したものとなる。

【0075】一方、停止末端は、水、アルコール類、フェノール類、アセタール類を使用した場合には、アセタール、オレフィン又はアルデヒドとなる。またビニルエーテル類とカルボン酸との付加物の場合は、ヘミアセタールのカルボン酸エステルとなる。このようにして得られたポリマーの末端は、公知の方法により所望の基に変換することができる。この所望の基としては、例えば飽和の炭化水素、エーテル、アルコール、ケトン、ニトリル、アミドなどの残基を挙げることができるが、飽和の炭化水素、エーテル及びアルコールの残基が好ましい。

【0076】一般式(IV)で表されるビニルエーテル系モノマーの重合は、原料や開始剤の種類にもよるが、-80~150℃の間で開始することができ、通常は-80~50℃の範囲の温度で行うことができる。また、重合反応は反応開始後10秒から10時間程度で終了する。この重合反応における分子量の調節については、上記一般式(IV)で表されるビニルエーテル系モノマーに対し、水、アルコール類、フェノール類、アセタール類及びビニルエーテル類とカルボン酸との付加物の量を多

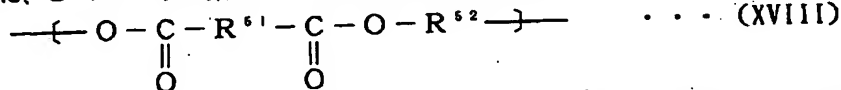
くすることで平均分子量の低いポリマーが得られる。さらに上記ブレンステッド酸類やルイス酸類の量を多くすることで平均分子量の低いポリマーが得られる。

【0077】この重合反応は、通常溶媒の存在下に行われる。該溶媒については、反応原料を必要量溶解し、かつ反応に不活性なものであればよく特に制限はないが、例えばヘキサン、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素系、及びエチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフランなどのエーテル系の溶媒を好適に使用することができる。なお、この重合反応はアルカリを10加えることによって停止することができる。重合反応終了後、必要に応じて通常分離・精製方法を施すことにより、目的とする一般式(II)で表される構成単位を有するポリビニルエーテル系化合物が得られる。

【0078】本発明に用いるポリビニルエーテル系化合物は、前記したように炭素/酸素モル比が4, 2~7, 0の範囲にあるのが好ましいが、原料モノマーの炭素/酸素モル比を調節することにより、該モル比が前記範囲にあるポリマーを製造することができる。すなわち、炭素/酸素モル比が大きいモノマーの比率が大きければ、炭素/酸素モル比の大きなポリマーが得られ、炭素/酸素モル比の小さいモノマーの比率が大きければ、炭素/酸素モル比の小さなポリマーが得られる。

【0079】また、上記ビニルエーテル系モノマーの重合方法で示したように、開始剤として使用する水、アルコール類、フェノール類、アセタール類及びビニルエーテル類とカルボン酸との付加物と、モノマー類との組合せによっても可能である。重合するモノマーより炭素/酸素モル比が大きいアルコール類、フェノール類などを開始剤として使用すれば、原料モノマーより炭素/酸素モル比の大きなポリマーが得られ、一方、メタノールやメトキシエタノールなどの炭素/酸素モル比の小さなアルコール類を用いれば、原料モノマーより炭素/酸素モル比の小さなポリマーが得られる。

【0080】さらに、ビニルエーテル系モノマーとオレキ



【0083】(式中、R^{s1}は炭素数1~10のアルキレン基、R^{s2}は炭素数2~10のアルキレン基又は炭素数4~20のオキサアルキレン基を示す。)で表される構成単位を有し、かつ分子量が300~2,000である脂肪酸ポリエステル誘導体を挙げることができる。

【0084】この一般式(XVII)中のR^{s1}は炭素数1~10のアルキレン基を示すが、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、エチルメチレン基、1, 1-ジメチルエチレン基、1, 2-ジメチルエチレン基、n-ブチルエチレン基、イソブチルエチレン基、1-エチル-2-メチルエチレン基、1-エチル-1-メチルエチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペン

*フィン性二重結合を有する炭化水素モノマーとを共重合させる場合には、ビニルエーテル系モノマーの炭素/酸素モル比より炭素/酸素モル比の大きなポリマーが得られるが、その割合は、使用するオレフィン性二重結合を有する炭化水素モノマーの比率やその炭素数により調節することができる。

【0081】前記②の多価アルコールエステルとしては、2~6価の多価アルコールと炭素数2~18の1価脂肪酸の1種類又は2種類以上とのエステル化物が挙げられる。多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、エリスリトール、アラビトール、ソルビトール、マンニトールなどを挙げるることができる。炭素数2~18の脂肪酸としては、直鎖状、分岐鎖状でもよく、また、飽和脂肪酸、不飽和脂肪酸でもよい。具体的には、酢酸、プロピオン酸、イソプロピオン酸、ブタン酸、イソブタン酸、ペンタン酸、イソペンタン酸、ヘキサン酸、イソヘキサン酸、ヘプタン酸、イソヘプタン酸、オクタン酸、イソオクタン酸、2-エチルヘキサン酸、ノナン酸、3, 5, 5-トリメチルヘキサン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、ステアリン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸などを挙げるができる。さらに、粘度を調節するために1価脂肪酸とともにコハク酸、アジピン酸、グルタル酸、セバシン酸、マレイン酸などの多塩基酸を使用してもよい。上記多価アルコールエステルのは、所望する動粘度に応じて適宜選択すればよいが、通常は温度40℃における動粘度が2~500 mm²/sになるように選択すればよい。前記③のポリエステルとしては、例えば一般式(XVIII)

【0082】

【化23】

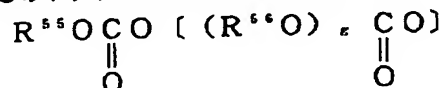
... (XVIII)

タメチレン基などを挙げるができるが、好ましくは炭素数6以下のアルキレン基である。また、R^{s2}は炭素数2~10のアルキレン基又は炭素数4~20のオキサアルキレン基を示す。アルキレン基は、具体的にはR^{s1}の具体例(但し、メチレン基を除く)と同様であり、好ましくは炭素数2~6のアルキレン基であり、オキサアルキレン基は具体的には、3-オキサ-1, 5-ペンチレン基; 3, 6-ジオキサ-1, 8-オクチレン基; 3, 6, 9-トリオキサ-1, 11-ウンデシレン基; 3-オキサ-1, 4-ジメチル-1, 5-ペンチレン基; 3, 6-ジオキサ-1, 4, 7-トリメチル-1, 8-オクチレン基; 3, 6, 9-トリオキサ-1, 4,

7, 10-テトラメチル-1, 11-ウンデシレン基;
3-オキサー-1, 4-ジエチル-1, 5-ベンチレン
基; 3, 6-ジオキサー-1, 4, 7-トリエチル-1,
8-オクチレン基; 3, 6, 9-トリオキサー-1, 4,
7, 10-テトラエチル-1, 11-ウンデシレン基;
3-オキサー-1, 1, 4, 4-テトラメチル-1, 5-
ベンチレン基; 3, 6-ジオキサー-1, 1, 4, 4,
7, 7-ヘキサメチル-1, 8-オクチレン基; 3,
6, 9-トリオキサー-1, 1, 4, 4, 7, 7, 10,
10-オクタメチル-1, 11-ウンデシレン基; 3-
オキサー-1, 2, 4, 5-テトラメチル-1, 5-ベン
チレン基; 3, 6-ジオキサー-1, 2, 4, 5, 7, 8-
ヘキサメチル-1, 8-オクチレン基; 3, 6, 9-
トリオキサー-1, 2, 4, 5, 7, 8, 10, 11-オ
クタメチル-1, 11-ウンデシレン基; 3-オキサ
1-メチル-1, 5-ベンチレン基; 3-オキサー-1-
エチル-1, 5-ベンチレン基; 3-オキサー-1-メ
チル-4-エチル-1, 5-ベンチレン基; 4-オキサ
-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1, 7-ヘプチレン
基; 4, 8-ジオキサー-2, 2, 6, 6, 10, 10-
ヘキサメチル-1, 11-ウンデシレン基などを挙げる
ことができる。なお、R¹², R¹³は構成単位毎に同じで
も異なっているもよい。

【0085】さらに、上記一般式 (XVIII) で表される脂
肪族ポリエステル誘導体は、分子量 (GPCによる測定
値) が300~2,000であることが望ましい。ここ
で分子量が300未満のものでは、動粘度が小さすぎ、
また2,000を超えるものではワックス状となり、い
ずれも冷凍機油として好ましくない。このようなポリエ
ステルについては、国際公開公報WO91/07479
号公報に詳細に記載されたものをいずれも使用すること
ができる。

【0086】前記④のポリオールエステルとしては、少*



【0090】(式中、R¹⁵及びR¹⁷は、それぞれ炭素数
30以下の炭化水素基又は炭素数2~30のエーテル結
合を有する炭化水素基を示し、それらはたがいに同一で
も異なっているもよく、R¹⁶は炭素数2~24のアルキ
レン基、gは1~100の整数、hは1~10の整数を示
す。) で表されるポリカーボネートを挙げることで
きる。

【0091】上記一般式 (XXII) において、R¹⁵及びR¹⁷
は、それぞれ炭素数30以下の炭化水素基又は炭素数
2~30のエーテル結合を有する炭化水素基であって、
炭素数30以下の炭化水素基の具体例としては、メチル
基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、各種
ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘ

* なくとも2個の水酸基を含む多価ヒドロキシ化合物のカル
ボン酸エステルが挙げられ、例えば一般式 (XIX)



(式中、R¹²は炭化水素基、R¹⁴は水素原子又は炭素数
1~22の炭化水素基、fは2~6の整数を示し、複数
の-OCOR¹⁴は同一でも異なっているもよい。) で表
されるものを用いることができる。

【0087】上記一般式 (XIX) において、R¹²は炭化水
素基を示し、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよく、好ま
しくは炭素数2~10のアルキル基である。R¹⁴は水素
原子又は炭素数1~22の炭化水素基であり、好ましく
は炭素数2~16のアルキル基である。上記一般式 (XI
X) で表されるポリオールエステルは、一般式 (XX)



(式中、R¹²及びfは前記と同じである。)

で表される多価アルコールと、一般式 (XXI)



(式中、R¹⁴は前記と同じである。) で表されるカルボ
ン酸又はそのエステルや酸ハライドなどの反応性誘導体
とを反応させることにより得ることができる。

【0088】上記一般式 (XX) で表される多価アルコー
ルとしては、例えばエチレングリコール、プロピレング
リコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコー
ル、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、
グリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリ
トール、ソルビトールなどを挙げるができる。一
方、(XXI) で表されるカルボン酸としては、例えばプロ
ピオン酸、酪酸、ピバリン酸、吉草酸、カブロン酸、ヘ
ブタン酸、3-メチルヘキサン酸、2-エチルヘキシル
酸、カプリル酸、デカン酸、ラウリル酸、ミリスチン
酸、パルミチン酸などを挙げるができる。前記⑤の
カーボネート誘導体としては、例えば一般式 (XXII)

【0089】

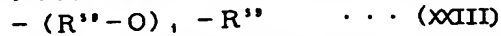
【化24】



チル基、各種オクチル基; 各種ノニル基; 各種デシル
基; 各種ウンデシル基; 各種ドデシル基、各種トリデシ
ル基、各種テトラデシル基、各種ペンタデシル基、各種
ヘキサデシル基、各種ヘプタデシル基、各種オクタデシ
ル基、各種ノナデシル基、各種エイコシル基などの脂肪
族炭化水素基、シクロヘキシル基、1-シクロヘキセニ
ル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシ
ル基、デカヒドロナフチル基、トリシクロデカニル基な
どの脂環式炭化水素基、フェニル基、各種トリル基、各
種キシリル基、メシチル基、各種ナフチル基などの芳香
族炭化水素基、ベンジル基、メチルベンジル基、フェニ
ルエチル基、1-メチル-1-フェニルエチル基、ステ
リル基、シンナミル基などの芳香脂肪族炭化水素基など

を挙げることができる。

【0092】また、炭素数2～30のエーテル結合を有する炭化水素基としては、例えば一般式 (XXII)



〔式中、 R'' は炭素数2又は3のアルキレン基(エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基)、 R'' は炭素数2～8以下の脂肪族、脂環式又は芳香族炭化水素基(R'' 及び R'' の具体例で挙げた基と同様のもの)、 i は1～20の整数を示す。〕で表されるグリコールエーテル基、具体的にはエチレングリコールモノメチルエーテル基、エチレングリコールモノブチルエーテル基、ジエチレングリコールモノ n -ブチルエーテル基、トリエチレングリコールモノエチルエーテル基、プロピレングリコールモノメチルエーテル基、プロピレングリコールモノブチルエーテル基、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル基、トリプロピレングリコールモノ n -ブチルエーテル基などを挙げることができる。 R'' 及び R'' については、これらの中では、 n -ブチル基；イソブチル基；イソアミル基；シクロヘキシル基；イソヘプチル基；3-メチルヘキシル基；1, 3-ジメチルブチル基；ヘキシル基；オクチル基；2-エチルヘキシル基などのアルキル基、エチレングリコールモノメチルエーテル基、エチレングリコールモノブチルエーテル基、ジエチレングリコールモノメチルエーテル基、トリエチレングリコールモノメチルエーテル基、プロピレングリコールモノメチルエーテル基、プロピレングリコールモノブチルエーテル基、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル基、トリプロピレングリコールモノ n -ブチルエーテル基などのアルキレングリコールモノアルキルエー



〔式中、 R'' 及び R'' は、それぞれ炭素数1～20の脂肪族、脂環式、芳香族又は芳香脂肪族炭化水素基を示し、それらはたがいに関しても異なっているもよく、 R'' 及び R'' は、それぞれエチレン基又はイソプロピレン基を示し、それらはたがいに関しても異なっているもよく、 j 及び k は、それぞれ1～100の数を示す。〕で表されるグリコールエーテルカーボネートを使用することができる。

【0097】上記一般式 (XXIV) において、 R'' 及び R'' における脂肪族炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基；各種ノニル基；各種デシル基；各種ウンデシル基；各種ドデシル基、各種トリデシル基、各種テトラデシル基、各種ペンタデシル基、各種ヘキサデシル基、各種ヘプタデシル基、各種オクタデシル基、各種ノナデシル基、各種エイコシル基などを挙げることができる。脂環式炭化水素基の具体例としては、シクロヘキシル基、1-シクロヘキセニル基、メチルシ

* テル基などが好ましい。

【0093】また、上記一般式 (XXII) において、 R'' は炭素数2～24のアルキレン基であり、具体例としてはエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、アミレン基、メチルアミレン基、エチルアミレン基、ヘキシレン基、メチルヘキシレン基、エチルヘキシレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ドデカメチレン基、テトラデカメチレン基などを挙げることができる。 $R''O$ が複数ある場合は、複数の R'' は同一でも異なっているもよい。

【0094】この一般式 (XXII) で表されるポリカーボネートは、分子量(重量平均分子量)が300～3,000、好ましくは400～1,500のものが好適である。分子量が300未満のものでは、動粘度が小さすぎて潤滑油として不適当であり、逆に3,000を超えるものでは、ワックス状となり潤滑油としての使用が困難となり好ましくない。

【0095】このポリカーボネートは、各種の方法により製造することができるが、通常は炭酸ジエステルあるいはホスゲンなどの炭酸エステル形成性誘導体と脂肪族二価アルコールを原料として製造される。これらを用いてポリカーボネートを製造するには、通常のポリカーボネートの製造法に従えばよく、一般にはエステル交換法やホスゲン法によればよい。

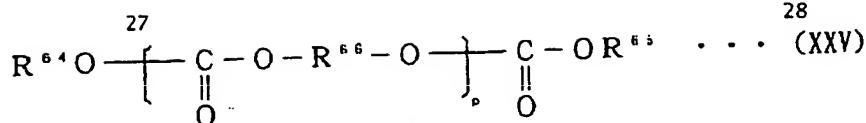
【0096】上記ポリカーボネートは特開平3-217495号公報に詳細に記載されるものをいずれも使用することができる。さらに、カーボネート誘導体として、一般式 (XXIV)

クロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、デカヒドロナフチル基、トリシクロデカニル基などを挙げることができる。芳香族炭化水素の具体例としては、フェニル基、各種トリル基、各種キシリル基、メシチル基、各種ナフチル基などを挙げることができる。芳香脂肪族炭化水素基の具体例としては、ベンジル基、メチルベンジル基、フェニルエチル基、スチリル基、シンナミル基などを挙げることができる。

【0098】上記一般式 (XXIV) で表されるグリコールエーテルカーボネートは、例えばポリアルキレングリコールモノアルキルエーテルを、比較的低沸点のアルコールの炭酸エステルの過剰存在下でエステル交換させることによって製造することができる。上記のグリコールエーテルカーボネートについては、特開平3-149295号公報に詳細に記載されているものをいずれも使用することができる。さらに、カーボネート誘導体として、一般式 (XXV)

【0099】

〔化25〕



【0100】(式中、 R^{64} 及び R^{65} は、それぞれ炭素数1~15のアルキル基又は炭素数2~12の1価のアルコール残基を示し、それらはたがいにも異なってもよく、 R^{66} は炭素数2~12のアルキレン基を示し、 p は0~30の整数を示す。)で表される炭酸エステルを使用することもできる。

【0101】上記一般式(XXV)において、 R^{64} 及び R^{65} は、それぞれ炭素数1~15、好ましくは炭素数2~9のアルキル基又は炭素数2~12、好ましくは2~9の1価アルコール残基を示し、 R^{66} は炭素数2~12、好ましくは2~9のアルキレン基を示し、 p は0~30、好ましくは1~30の整数を示す。上記条件を満たさない炭酸エステルを使用すると、冷媒との相溶性などの各種性能が劣るため好ましくない。 R^{64} 及び R^{65} における炭素数1~15のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基、 n -ヘプチル基、 n -オクチル基、 n -ノニル基、 n -デシル基、 n -ウンデシル基、 n -ドデシル基、 n -トリデシル基、 n -テトラデシル基、 n -ペンタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、 $tert$ -ブチル基、イソペンチル基、イソヘキシル基、イソヘプチル基、イソオクチル基、イソノニル基、イソデシル基、イソウンデシル基、イソドデシル基、イソトリデシル基、イソテトラドシル基、イソペンタデシル基などを挙げることができる。

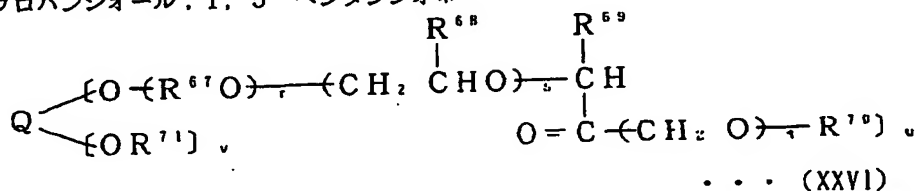
【0102】また、炭素数2~12の2価のアルコール残基としては、具体的には、エチレングリコール；1, 3-プロパンジオール；プロピレングリコール；1, 4-ブタンジオール；1, 2-ブタンジオール；8-メチル-1, 3-プロパンジオール；1, 5-ペンタンジオール*

*ール；ネオペンチレングリコール；1, 6-ヘキサジオール；2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール；1, 7-ヘプタンジオール；2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール；2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール；1, 8-オクタンジオール；1, 9-ノナンジオール；1, 10-デカンジオール；1, 11-ウンデカンジオール；1, 12-ドデカンジオールなどの残基を挙げることができる。

【0103】さらに、 R^{66} で表される炭素数2~12のアルキレン基としては、具体的には、エチレン基；トリメチレン基；プロピレン基；テトラメチレン基；ブチレン基；2-メチルトリメチレン基；ペンタメチレン基；2, 2-ジメチルトリメチレン基；ヘキサメチレン基；2-エチル-2-メチルトリメチレン基；ヘプタメチレン基；2-メチル-2-プロピルトリメチレン基；2, 2-ジエチルトリメチレン基；オクタメチレン基；ノナメチレン基；デカメチレン基；ウンデカメチレン基；ドデカメチレン基などの直鎖構造や分枝構造を有するものを挙げることができる。

【0104】上記炭酸エステルの分子量は特に限定されるものでないが、圧縮機の密封性をより向上させるなどの点から、数平均分子量が200~3,000のものが好適に使用され、数平均分子量が300~2,000のものがより好適に使用される。上記炭酸エステルについては、特開平4-63893号公報に詳細に記載されているものをいずれも使用することができる。前記⑤のポリエーテルケトンとしては、例えば一般式(XXVI)

【0105】
[化26]



【0106】(式中、Qは1~8価のアルコール残基、 R^{67} は炭素数2~4のアルキレン基、 R^{68} はメチル基又はエチル基、 R^{69} 及び R^{71} は、それぞれ水素原子、炭素数20以下の脂肪族、芳香族又は芳香脂肪族炭化水素基で、それらはたがいにも異なってもよく、 R^{70} は炭素数20以下の脂肪族、芳香族又は芳香脂肪族炭化水素基を示し、 r 及び s は0~30の数、 u は1~8の数、 v は0~7の数、かつ $u+v$ は1~8を満たし、 t は0又は1を示す。)で表される化合物を挙げることができる。

【0107】上記一般式(XXVI)において、Qは1~8

40 価のアルコール残基であり、Qを残基とするアルコールとしては、1価アルコールとして、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、直鎖又は分枝のプロピルアルコール、直鎖または分枝のブチルアルコール、直鎖又は分枝のペンチルアルコール、直鎖又は分枝のヘキシルアルコール、直鎖又は分枝のヘプチルアルコール、直鎖又は分枝のオクチルアルコール、直鎖又は分枝のノニルアルコール、直鎖又は分枝のデシルアルコール、直鎖又は分枝のウンデシルアルコール、直鎖又は分枝のドデシルアルコール、直鎖又は分枝のトリデシルアルコール、直鎖又は分枝のテトラデシルアルコール、直鎖又は分枝の

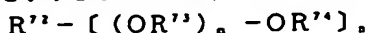
ペンタデシルアルコール、直鎖又は分岐のヘキサデシルアルコール、直鎖又は分岐のヘプタデシルアルコール、直鎖又は分岐のオクタデシルアルコール、直鎖又は分岐のノナデシルアルコール、直鎖又は分岐のエイコシルアルコールなどの脂肪族1価アルコール；フェノール、メチルフェノール、ノニルフェノール、オクチルフェノール、ナフトールなどの芳香族アルコール；ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコールなどの芳香脂肪族アルコール；及びこれらの部分エーテル化物などを、2価アルコールとして、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチレングリコール、テトラメチレングリコールなどの直鎖又は分岐の脂肪族アルコール、カテコール、レゾルシノール、ビスフェノールA、ビスフェニルジオールなどの芳香族アルコール、及びこれらの部分エーテル化物などを、3価アルコールとして、例えばグリセリン；トリメチロールプロパン；トリメチロールエタン；トリメチロールブタン；1, 3, 5-ペンタトリオールなどの直鎖又は分岐の脂肪族アルコール、ピロガロール、メチルピロガロール、5-sec-ブチルピロガロールなどの芳香族アルコール及びこれらの部分エーテル化物などを、4価～8価のアルコールとして、例えばペンタエリスリトール、ジグリセリン、ソルビタン、トリグリセリン、ソルビトール、ジペンタエリスリトール、テトラグリセリン、ペンタグリセリン、ヘキサグリセリン、トリペンタエリスリトールなどの脂肪族アルコール及びこれらの部分エーテル化物などを挙げることができる。

【0108】また、上記一般式 (XXVI) において、 R^{**} で示される炭素数2～4のアルキレン基は直鎖状、分岐状のいずれであってもよく、具体例としては、エチレン基；プロピレン基；エチルエチレン基；1, 1-ジメチルエチレン基；1, 2-ジメチルエチレン基などを挙げることができる。また、 R^{**} ～ R^{**} で示される炭素数20以下の脂肪族、芳香族又は芳香脂肪族炭化水素基としては、例えばメチル基；エチル基；プロピル基；ブチル基；ペンチル基；ヘプチル基；オクチル基；ノニル基；デシル基；ウンデシル基；ラウリル基；ミリスチル基；バルミチル基；ステアリル基などの直鎖アルキル基、イ*



(式中、wは1～4の整数を示し、n及びmは前記と同じである。) で表される化合物を挙げることができる。

【0112】上記一般式 (XXVII) で表されるアルカンは直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよく、その具体例としては、n-オクタン；n-デカン；n-ドデカン；シクロオクタン；シクロドデカン；2, 2, 4-トリメチルペンタンなどを挙げることができ、一方、一*



(式中、 R^{**} は水素原子、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアシル基又は結合部2～6個を有する炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、 R^{**} は炭素数

*ソプロピル基；イソブチル基；イソアミル基；2-エチルヘキシル基；イソステアリル基；2-ヘプチルウンデシル基などの分岐鎖アルキル基、フェニル基；メチルフェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアリールアルキル基などを挙げることができる。

【0109】一般式 (XXVI) において、r及びsは0～30の数を示し、r、sが30を超えると分子内におけるエーテル基の寄与が増し、冷媒との相溶性、電気絶縁性、吸湿性の面で好ましくない。また、uは1～8の数、vは0～7の数であって、u+vは1～8の関係を満たし、これらの数は平均値を示し、整数には限られない。tは0又は1である。また、 $r \times u$ 個の R^{**} はそれぞれ同一でも異なってもよく、 $s \times u$ 個の R^{**} はそれぞれ同一でも異なってもよい。uが2以上の場合、u個のr、s、t、 R^{**} 及び R^{**} はそれぞれ同一でも異なってもよく、さらにvが2以上の場合、v個の R^{**} はそれぞれ同一でも異なってもよい。

【0110】上記一般式 (XXVI) で表されるポリエーテルケトンを製造する方法としては、公知の方法を採用することができる。例えば、二級アルキルオキシアルコールを次亜塩素酸塩と酢酸によって酸化する方法 (特開平4-126716号公報)、あるいは水酸化ジルコニウムとケトンを用いて酸化する方法 (特開平3-167149号公報) を用いることができる。

【0111】前記のフッ素化油としては、例えばフッ化シリコン油、パーフルオロポリエーテル、アルカンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとの反応化物などを挙げることができる。アルカンとパーフルオロアルキルビニルエーテルとの反応化物の例としては、一般式 (XXVII)



(式中、nは6～20の整数を示す。) で表されるアルカニに、一般式 (XXVIII)



(式中、mは1～4の整数を示す。) で表されるパーフルオロアルキルビニルエーテルを反応させて得られる一般式 (XXIX)

40※一般式 (XXVII) で表されるパーフルオロアルキルビニルエーテルの具体例としては、パーフルオロメチルビニルエーテル、パーフルオロエチルビニルエーテル、パーフルオロn-プロピルビニルエーテル、パーフルオロn-ブチルビニルエーテルなどを挙げることができる。前記⑤のポリアルキレングリコールとしては、下記の一般式 (XXX)



2～4のアルキレン基、 R^{**} は水素原子、炭素数1～10のアルキル基又は炭素数2～10のアシル基、nは1～6の整数、mはm×nの平均値が6～80となる数を

示す。)で表される化合物を挙げることができる。

【0113】上記一般式(XXX)において、R⁷²、R⁷⁴におけるアルキル基は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。該アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、各種ブチル基、各種ペンチル基、各種ヘキシル基、各種ヘプチル基、各種オクチル基、各種ノニル基、各種デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などを挙げることができる。このアルキル基の炭素数が10を超えると冷媒との相溶性が低下し、相分離を生じる場合がある。好ましいアルキル基の炭素数は1~6である。

【0114】また、R⁷²、R⁷⁴における該アシル基のアルキル基部分は直鎖状、分岐鎖状、環状のいずれであってもよい。該アシル基のアルキル基部分の具体例としては、上記アルキル基の具体例として挙げた炭素数1~9の種々の基を同様に挙げることができる。該アシル基の炭素数が10を超えると冷媒との相溶性が低下し、相分離を生じる場合がある。好ましいアシル基の炭素数は2~6である。

【0115】R⁷²及びR⁷⁴が、いずれもアルキル基又はアシル基である場合には、R⁷²とR⁷⁴はたがい同一でも異なってもよい。さらにnが2以上の場合には、1分子中の複数のR⁷⁴は同一でも異なってもよい。R⁷²が結合部位2~6個を有する炭素数1~10の脂肪族炭化水素基である場合、この脂肪族炭化水素基は鎖状のものでも環状のものであってもよい。結合部位2個を有する脂肪族炭化水素基としては、例えばエチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基などを挙げることができる。また、結合部位3~6個を有する脂肪族炭化水素基としては、例えばトリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール；1, 2, 3-トリヒドロキシシクロヘキサン；1, 3, 5-トリヒドロキシシクロヘキサンなどの多価アルコールから水酸基を除いた残基を挙げることができる。

【0116】この脂肪族炭化水素基の炭素数が10を超えると冷媒との相溶性が低下し、相分離が生じる場合がある。好ましい炭素数は2~6である。前記一般式(XXX)中のR⁷²は炭素数2~4のアルキレン基であり、繰り返し単位のオキシアルキレン基としては、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基を挙げることができる。1分子中のオキシアルキレン基は同一であってもよいし、2個以上のオキシアルキレン基が含まれていてもよいが、1分子中に少なくともオキシプロピレン単位を含むものが好ましく、特にオキシアルキレン単位中に50モル%以上のオキシプロピレン単位を含むものが好適である。なお、2個以上のオキシアルキレン基が含まれる場合はランダム共重合体でもブロック共重合体でもよい。

【0117】前記一般式(XXX)中のnは1~6の整数で、R⁷²の結合部位の数に応じて定められる。例えばR⁷²がアルキル基やアシル基の場合、nは1であり、R⁷²が結合部位2, 3, 4, 5及び6個を有する脂肪族炭化水素基である場合、nはそれぞれ2, 3, 4, 5及び6となる。また、mはm×nの平均値が6~80となる数であり、m×nの平均値が前記範囲を逸脱すると本発明の目的は十分に達せられない場合がある。

【0118】前記一般式(XXX)で表されるポリアルキレングリコールは、末端に水酸基を有するポリアルキレングリコールを包含するものであり、該水酸基の含有量が全末端基に対して、50モル%以下になるような割合であれば、含有していても好適に使用することができる。この水酸基の含有量が50モル%を超えると吸湿性が増大し、粘度指数が低下する場合がある。

【0119】一般式(XXX)で表されるポリアルキレングリコールとしては、ポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル及びポリオキシプロピレングリコールモノブチルエーテル、さらにはポリオキシプロピレングリコールジアセテートなどが、経済性及び効果の点で好適である。なお、上記一般式(XXX)で表されるポリアルキレングリコールについては、特開平2-305893号公報に詳細に掲載されたものをいづれも使用することができる。

【0120】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定するものではない。

30 実施例1~20及び参考例1, 2

第1表に示す種類の基油に、第1表に示す種類の添加剤を、組成物全重量に基づき第1表に示す量を配合し、冷凍機油組成物を調製した。この組成物について、シールドチューブ試験、摩耗試験及び実機試験後のキャピラリー閉塞性評価試験を以下に示す要領で行い、性能を評価した。その結果を第2表に示す。

(1) シールドチューブ試験

ガラス管に触媒Fe/Cu/Alを入れ、R410A/試料の油/水=1g/4g/2, 000wtppmの割合で充填し、封管した。175℃で10日間保持した後、油外観、触媒外観、全酸価の増加量及びスラッジ有無を求めた。

(2) 摩耗試験

密閉のブロックオンリング試験機を用い、ブロック/リング材料をA4032/SUJ2とした。ブロック/リングをセットし、試験容器内に試料の油100g及びR410Aを10g充填した後、0.3MPa加圧下、回転数500rpm、油温50℃、荷重80kg、試験時間60分の条件で摩耗試験を行い、ブロック摩耗巾を測定した。

(3) 実機試験

防錆油(オイルコートZ5;出光興産(株)製)1重量%を添加した各冷凍機油組成物について、パッケージエアコン用スクロール圧縮機の耐久試験機にて6カ月間の*

第1表

	基油	添加剤 (wt%)		基油	添加剤 (wt%)
実施例1	1	A1 (5)	実施例12	2	A2 (10)
実施例2	1	A1 (10)	実施例13	2	A6 (10)
実施例3	1	A1 (20)	実施例14	2	A7 (10)
実施例4	1	A2 (10)	実施例15	3	A3 (10)
実施例5	1	A3 (10)	実施例16	3	A4 (10)
実施例6	1	A4 (10)	実施例17	4	A5 (10)
実施例7	1	A5 (10)	実施例18	4	A8 (10)
実施例8	1	A6 (10)	実施例19	5	A1 (30)
実施例9	1	A7 (10)	実施例20	6	A2 (30)
実施例10	1	A8 (10)	参考例1	5	—
実施例11	2	A1 (10)	参考例2	6	—

* 耐久試験を行い、キャピラリの圧損(%)：新品対比)を測定した。

[0121]

[表1]

[0122] [注]

・基油の種類

1: ポリビニルエチルエーテル(A)・ポリビニルイソブチルエーテル(B)ランダム共重合体, A単位/B単位(モル比)=9/1

動粘度68mm²/s(40℃), 数平均分子量720

2: ポリビニルエチルエーテル(A)・ポリビニルイソブチルエーテル(B)ランダム共重合体, A単位/B単位(モル比)=5/5

動粘度32mm²/s(40℃), 数平均分子量430

3: ポリオキシプロピレングリコールジメチルエーテル
動粘度41mm²/s(40℃), 数平均分子量1050

4: ポリオキシプロピレン(A)・ポリオキシエチレン(B)グリコールモノブチルエーテルランダム共重合体, A単位/B単位(モル比)=9/1

動粘度56mm²/s(40℃), 数平均分子量1000

5: トリメチロールプロパンの3, 5, 5-トリメチルヘキサ酸トリエステル

動粘度56mm²/s(40℃), 数平均分子量542

6: トリメチロールプロパンとアジピン酸のコンプレックスエステル

動粘度68mm²/s(40℃), 数平均分子量820

[0123]・添加剤の種類

A1: ソルビトールのヘキサn-プロピルエーテル

動粘度32mm²/s(40℃)

A2: ペンタエリスリトールのテトラn-ヘキシルエーテル

動粘度38mm²/s(40℃)

A3: グリセリンのジフェニルオクチルトリエーテル

動粘度25mm²/s(40℃)A4: トリメチロールプロパンのジ(メチルオキシイソプロピレン)ドデシルトリエーテル, 動粘度33mm²/s(40℃)

A5: ジグリセリンのジメチルジオクチルテトラエーテル

動粘度30mm²/s(40℃)A6: トリグリセリンのテトラ(メチルオキシイソプロピレン)デシルペンタエーテル, 動粘度60mm²/s

(40℃)

A7: ジペンタエリスリトールのヘキサプロピルエーテル

動粘度43mm²/s(40℃)

A8: トリペンタエリスリトールのペンタメチルオクチルヘキサエーテル

動粘度56mm²/s(40℃)

[0124]

[表2]

第2表-1

	冷凍機油組成物評価					
	シールドチューブ試験				摩耗巾 (mm)	実機試験 キャピラリ 圧損 (%)
	油外観	触媒外観	全酸価*	スラッジ有無		
実施例1	良好	良好	0.03>	無	1.6	9
実施例2	良好	良好	0.03>	無	1.5	7
実施例3	良好	良好	0.03>	無	1.2	5
実施例4	良好	良好	0.03>	無	1.5	8
実施例5	良好	良好	0.03>	無	1.0	6
実施例6	良好	良好	0.03>	無	1.0	6
実施例7	良好	良好	0.03>	無	0.9	7
実施例8	良好	良好	0.03>	無	1.1	8
実施例9	良好	良好	0.03>	無	1.4	9
実施例10	良好	良好	0.03>	無	1.2	8
実施例11	良好	良好	0.03>	無	1.5	8

【0125】

* * 【表3】

第2表-2

	冷凍機油組成物評価					
	シールドチューブ試験				摩耗巾 (mm)	実機試験 キャピラリ 圧損 (%)
	油外観	触媒外観	全酸価*	スラッジ有無		
実施例12	良好	良好	0.03>	無	1.5	9
実施例13	良好	良好	0.03>	無	1.1	8
実施例14	良好	良好	0.03>	無	1.3	9
実施例15	良好	良好	0.03>	無	0.9	8
実施例16	良好	良好	0.03>	無	0.9	9
実施例17	良好	良好	0.03>	無	1.1	8
実施例18	良好	良好	0.03>	無	1.3	9
実施例19	黄色	Fe微黒	0.35	無	2.5	17
実施例20	黄色	Fe微黒	0.58	無	2.8	24
参考例1	褐色	Fe黒	1.5	有	3.9	100閉塞
参考例2	褐色	Fe黒	1.5	有	4.2	100閉塞

*全酸価の増加量 mgKOH/g

【0126】

【発明の効果】本発明の冷凍機油組成物は、優れた潤滑性能を有し、特にアルミニウム材と鋼材との間の潤滑油性を向上させ、摩耗を抑えることができ、かつキャピラ

リ管が閉塞しにくく、環境汚染をもたらさない冷媒を用いた冷凍機の潤滑油として好適である。

【0127】したがって、本発明の冷凍機油組成物は、カーエアコン、ルームエアコン、冷蔵庫などに使用する

際に特に効果的であり、その工業的利用価値は極めて高いものである。

THIS PAGE BLANK (USPTO)